

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
26. MAI 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 928 166

KLASSE 8n GRUPPE 1os

F 10315 IVd/8n

---

Dr. Eugen Glietenberg, Leverkusen-Bayerwerk,  
Dipl.-Ing. Josef Haßmann, Leverkusen-Schlebusch und  
Dr. Kurt Breig, Köln-Stammheim  
sind als Erfinder genannt worden

---

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk

Verfahren zur Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 6. November 1952 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 4. November 1954

Patenterteilung bekanntgemacht am 28. April 1955

---

Zur Erzeugung von Eisfarben im Zeugdruck unter Verwendung von Diazoaminoverbindungen werden verdickte Azalkalilösungen der bei der Eisfarbenherstellung gebräuchlichen Kupplungskomponenten 5 und Alkalosalze von Diazoaminoverbindungen, welche in dem an der Farbstoffbildung nicht beteiligten Rest löslichmachende Gruppen enthalten, auf die Faser gedrückt, und der Farbstoff wird dann durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder Säuredampf 10 entwickelt. Im Hinblick auf die Nachteile, die die nachträgliche Säurebehandlung mit sich bringt, hat es nicht an Versuchen und Vorschlägen gefehlt, die Entwicklung von Eisfarben im Zeugdruck durch Dämpfen mit neutralem Dampf zu bewirken, um so 15 mehr, da es nur so möglich ist, Eisfarben gleichzeitig neben Küpenfarbstoffen zu erzeugen. Das einzige Verfahren dieser Art, das technisch in größerem Maße ausgeführt wurde, ist das in der Patentschrift 697 185 beschriebene Verfahren, bei dem die bis dahin in den 20 Druckpasten verwendeten fixen Alkalien ganz oder teil-

weise durch mit Wasserdampf genügend flüchtige sauerstoffhaltige Basen ersetzt wurden. Aber auch dieses Verfahren konnte in der Praxis nicht allgemein Eingang finden, teils wegen der physiologischen Nebenwirkung der beim Dämpfen auftretenden Amindämpfe 25 auf das Bedienungspersonal der Druckmaschinen bzw. wegen der zur Verhinderung solcher Nebenwirkungen erforderlichen zusätzlichen Schutzvorrichtungen, teils wegen der durch die Verwendung flüchtiger, sauerstoffhaltiger Basen in verhältnismäßig großer Menge bedingten Verteuerung des Verfahrens. In jüngster Zeit 30 wurden Verfahren gefunden (vgl. z. B. Patentschrift 906 215), die es gestatten, auf einfachste Weise Eisfarben im Zeugdruck durch Dämpfen mit neutralem Dampf zu erzeugen, wenn man die in den bisherigen 35 Druckpasten verwendeten Alkalimengen auf die Menge reduziert, die nötig ist, um die Eisfarbenkomponente in der Druckpaste in Lösung zu bringen. Bei der Weiterbearbeitung dieser zuletzt genannten Verfahren wurde nun gefunden, daß es möglich ist, 40

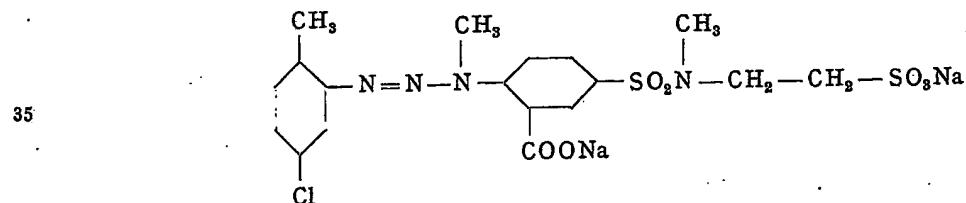
- die Farbstoffausbeute nicht unbeträchtlich zu erhöhen, die Haltbarkeit der Druckpasten wesentlich zu verbessern und die Farbstoffstärken auf Kunstfasern denen auf Baumwolle anzugeleichen.
- 5 Diese wertvollen Effekte werden beim Aufdrucken von üblichen Kupplungskomponenten und stabilisierten Diazoverbindungen unter Zusatz von halogenfettsauren Salzen und fixen Alkalien zu den Druckpasten und Entwickeln des Farbstoffs durch
- 10 Dämpfen mit neutralem Dampf dadurch erreicht, daß man labile Diazoaminoverbindungen mit löslichmachenden Gruppen im Stabilisator, wie sie durch Kombination von negativ substituierten Aminen mit Stabilisatoren schwach basischen Charakters bzw. von
- 15 positiv substituierten Aminen mit Stabilisatoren stärker basischen Charakters erhalten werden, Alkalisalze von Halogenfettsäuren und fixe Alkalien in einer Menge von höchstens 1 bis 2 Mol, berechnet auf die Menge der Kupplungskomponente, verwendet. Voraus-
- 20 setzung für den erfundungsgemäßen Effekt ist daher die Verwendung von solchen Diazoaminoverbindungen, die durch ihren labilen Charakter eine leichte Spaltbarkeit in ihre Komponenten, d. h. in die Diazoverbindung und den Stabilisator aufweisen. Es schalten dabei
- 25 Diazoaminoverbindungen aus, die aus der Vereinigung von diazierten Aminen mit negativem Charakter und stark basischen Stabilisatoren entstehen, wie sie beispielsweise in den Kombinationen 4-Chlor-2-toluidin + Sarkosin, 5-Nitro-2-toluidin + Methyltaurin,
- 30 4-Chlor-2-anisidin + Sarkosin, 4-Nitro-2-anisidin

+ Prolin und ähnlichen vorliegen. Diese zeigen unter den Bedingungen des erfundungsgemäßen Verfahrens 65 eine ungenügende Spaltbarkeit. Die erfundungsgemäß erzielten Ergebnisse sind denen der bekannten Verfahren beträchtlich überlegen. Auch im Zusammendruck mit Küpenfarbstoffen wird die nachteilige Beeinflussung der Azofarbstoffe durch flüchtige reduzierende Verbindungen und durch Übertragen von unerwünschten Verbindungen, wie Alkali, Natriumsalz der Oxymethansulfinsäure u. a., aus den Küpenfarbstoffansätzen weitgehend verhindert. Als geeignete Halogenfettsäuren seien z. B. Monochlор-75  
essigsäure und Monochlorpropionsäure genannt.

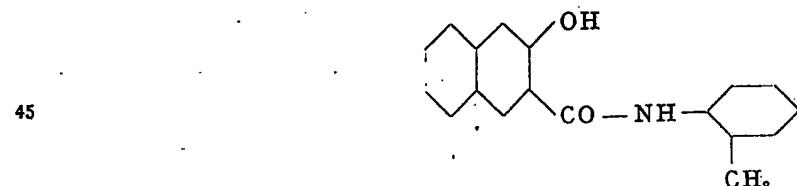
Man hatte bereits vorgeschlagen, um die Nachteile der nachträglichen Säurebehandlung zu vermeiden, zur Herstellung von Eisfarben im Zeugdruck Präparate 80 zu verwenden, welche säureabspaltende Mittel, unter anderem monohalogenessigsäures Natrium, enthielten. Diese Verfahren hatten alle keinen praktischen Erfolg, da bei ihnen Laugenmengen zur Anwendung gelangten, wie sie bisher beim Säuredampfverfahren üblich waren, bzw. da bei ihnen Diazoaminoverbindungen verwandt 85 wurden, die durch ihren stabilen Charakter keine genügende Spaltbarkeit aufwiesen. Sie lieferten farbschwache und deshalb technischen Anforderungen nicht genügende Drucke.

#### Beispiel 1

Von einer auf 1000 g aus je 1 Mol der folgenden Komponenten eingestellten Mischung, die aus äquivalenten Teilen der folgenden Diazoaminoverbindung:



40 und des folgenden Arylamids besteht:



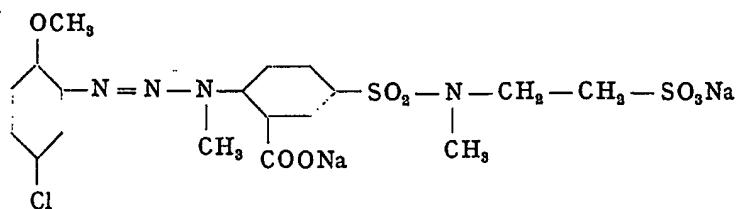
50 werden für den nachfolgend beschriebenen Druck-  
ansatz 60 g genommen:

- Druckansatz
- 50 g obiger Mischung werden mit
- 55 50 g Glykolmonoäthyläther oder einem anderen gebräuchlichen Lösungsmittel angezeigt, dann mit
- 8 g Natronlauge 38°Bé versetzt und unter Zusatz von
- 252 g warmem Wasser gelöst. Man führt das Ganze in
- 500 g neutrale Stärketraganthverdickung ein und gibt
- 30 g monochlорessigsäures Natrium in
- 100 g Wasser zu.
- 1000 g

Mit dieser Druckpaste wird in üblicher Weise gedruckt. Nach dem Trocknen wird mit neutralem Dampf etwa 5 bis 10 Minuten gedämpft, wobei die 115 Farbstoffentwicklung erfolgt. Nach dem kochenden Seifen und der üblichen Entfernung der Verdickung wird gespült und getrocknet. Man erhält ein klares, tiefes Rot. Auf Zellwolle erhält man ein gleich starkes Rot. Die Druckpaste zeigt eine sehr gute Halt- 120  
barkeit.

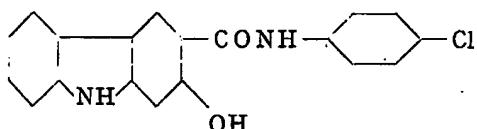
#### Beispiel 2

Man verwendet in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 eine Mischung, die aus äquivalenten Teilen der 125 folgenden Diazoaminoverbindung:



10 und der folgenden Kupplungskomponente besteht:

75



20 dann hat der Druckansatz die folgende Zusammensetzung:

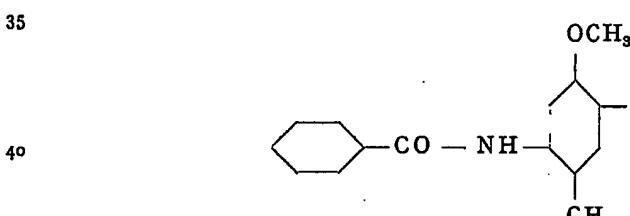
Nach der neutralen Entwicklung im Dämpfer und 85  
der üblichen anschließenden Nachbehandlung erhält  
man ein tiefes Braun, das auf Kunstseide aller Art  
Drucke gleicher Stärke wie auf Baumwolle ergibt.

Ersetzt man das monochloressigsäure Natrium  
durch das  $\beta$ -chlorpropionsäure Natrium, dann erhält 90  
man die gleichen Drucktiefen.

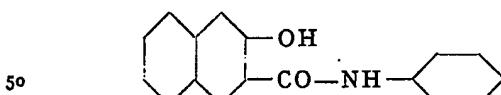
### Beispiel 3

Man verwendet eine Mischung aus äquivalenten  
Teilen folgender Diazoaminoverbindung:

95

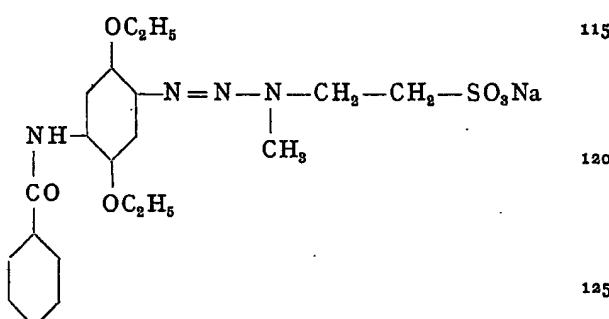


45 und folgender Eisfarbenkomponente:



Der benötigte Druckansatz hat die Zusammensetzung:

Man erhält nach der im Beispiel 1 angegebenen  
Entwicklungs methode ein klares und volles Violett. 110  
Ersetzt man die verwendete Diazoaminoverbindung  
durch die folgende:



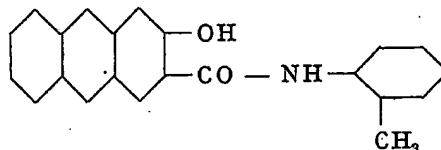
55 Druckansatz  
50 g obiger Mischung,  
50 g Glykolmonoäthyläther,  
8 g Natronlauge 38° Bé,  
60 30 g monochloressigsäures Natrium,  
352 g Wasser,  
500 g neutrale Stärketraganthverdickung.  
1000 g

und erhöht man im Druckansatz die Natronlauge-  
mengen von 8 g auf 12 g, dann erhält man nach der  
üblichen Aufarbeitung ein volles Blau.

Die Menge des monochloressigsauren Natriums kann  
in gewissen Grenzen schwanken, ohne daß der Effekt  
behindert wird.

Beispiel 4

Mischt man die im Beispiel 3 im zweiten Teil  
angeführte Diazoaminoverbindung mit dem folgenden  
10 Arylamid:



15

65

und verwendet diese Mischung in dem folgenden  
Druckansatz:

50 g obiger Mischung,  
50 g Glykolmonoäthyläther,  
12 g Natronlauge 38° Bé,  
30 g β-monochlorpropionsaures Natrium,  
348 g Wasser,  
500 g neutrale Stärketraganthverdickung,

70

1000 g

dann erhält man nach der üblichen Nachbehandlung  
ein volles Grün.

75

Weitere Beispiele sind in der folgenden Tabelle ent-  
halten.

80

Lfd. Nr.	Diazoaminoverbindung aus Base	Stabilisator	Eisfarbenkupplungs- komponente	Nuance	
20	I-Amino-2-methyl-4-chlorbenzol	2-Methylamino-5-sulfo- methyltaurid-1-benzoesäure	I-Acetoacetylamino-2, 5-di- methoxy-4-chlorbenzol	Grünstichiges Gelb	85
25	I-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol	desgl.	3, 3'-Dimethyl-4, 4'-di- acetoacetylamino-diphenyl	Gelb	90
30	I-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol	desgl.	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2-äthoxybenzol	Scharlach	95
35	I-Amino-2-methoxy- 5-chlorbenzol	desgl.	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2-methoxybenzol	Blaustichiges Rot	100
40	I-Amino-2-methylbenzol- 5-sulfodimethylamid	desgl.	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2-äthoxybenzol	Orange	105
45	I-Amino-2-methoxybenzol- 5-sulfodiäthylamid	2-Äthylamino-1-benzoesäure-5-sulfonsäure	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2, 4-dimethoxy- 5-chlorbenzol	Blaustichiges Rot	110
50	I-Amino-2-methyl-4-nitrobenzol	desgl.	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2-methylbenzol	Bordo	115
55	I-Amino-4-methylbenzol	Sarcosin	I-(2'-Oxycarbazol-3'-carboxylamino)-4-chlorbenzol	Braun	120
60	Dianisidin	Methyltaurin	Monoazofarbstoff: I-Amino-2-nitrobenzol— I-Amino-7-oxynaphthalin	Schwarz	125
65	I-Aminoanthrachinon	2-Methylamino-1-benzoesäure-5-sulfomethyltaurid	I-Acetoacetylamino-2, 5-di- methoxy-4-chlorbenzol	Orange	130
70	I-Amino-2-chlor-4-benzoyl- amino-5-methoxybenzol	2-Methylamino-1-benzoesäure-4-sulfonsäure	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2-methyl-4-methoxybenzol	Korinth	135
75	I-Amino-2, 5-dichlorbenzol	2-Isopropylamino-5-sulfo- methyltaurid-1-benzoesäure	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2-methoxybenzol	Scharlach	140
80	I-Amino-2-methylbenzol- 5-sulfodimethylamid	2-Isobutylamino-1-benzoesäure-5-sulfonsäure	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-2, 5-dimethoxy- 4-chlorbenzol	Rot	145
85	I-Amino-2-methoxy- 4-nitro-5-methylbenzol	2-Äthylamino-1-benzoesäure-5-sulfonsäure	I-(2', 3'-Oxynaphthoyl- amino)-naphthalin	Rotviolett	150

Die Farbstoffe aller Beispiele können ohne eine merkliche Beeinflussung hinsichtlich des Farbtöns und  
der Stärke neben Küpenfarbstoffen gedruckt werden.

## PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Erzeugung wasserunlöslicher Azo-  
farbstoffe auf der Faser durch Aufdrucken von  
üblichen Kupplungskomponenten und stabilisierten  
Diazoverbindungen unter Zusatz von halogen-  
fettsauren Salzen und fixen Alkalien zu den Druck-  
pasten und Entwicklung des Farbstoffs durch  
Dämpfen mit neutralem Dampf, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man labile Diazoaminoverbindungen  
mit löslichmachenden Gruppen im Stabilisator, wie  
sie durch Kombination von negativ substituierten

Aminen mit Stabilisatoren schwach basischen  
Charakters bzw. von positiv substituierten Aminen  
mit Stabilisatoren stärker basischen Charakters 15  
erhalten werden, Alkalosalze von Halogenfettsäuren  
und fixe Alkalien in einer Menge von höchstens  
1 bis 2 Mol, berechnet auf die Menge der Kupplungskomponente, verwendet.

20

## Angezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 640 953, 894 687;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 088 506.